

丽江紫堇的新生物碱

罗士德

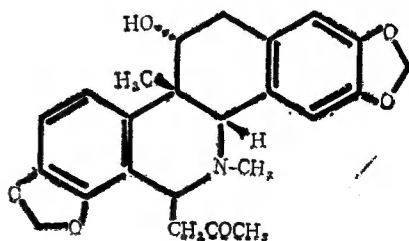
(中国科学院昆明植物研究所)

从丽江紫堇 (*Corydalis delavayi* Franch.) 中得到一个微量生物碱^[1], 在甲醇中重结晶得到无色针状结晶, mp 210—212°C; MS m/e, 423 (M⁺), 405, 366(基峰), 350, 202, 189, 58, 43。元素分析 C₂₄H₂₅O₆N 计算值 (%) C 68.08, H 5.91, N 3.31; 实测值 (%) C 67.69, H 5.79, N 3.43。UV λ_{max}^{MeOH} nm(log ϵ): 237 (3.99), 289 (2.92)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3450, 2870, 1712, 1620, 1500, 1483, 1460, 1360, 1348, 1270, 1230, 1040, 938, 850, 810, 735。PMR (CDCl₃, TMS): δ 1.13 (3H, s), 2.07 (3H, s), 2.30 (3H, s), 3.29, 3.10, 2.80, 2.62 (共 4 H, 各为 d), 3.72 (1H, s), 3.95 (1H, bs), 4.85 (1H, dd, J₁=4Hz, J₂=6Hz), 5.95 (4H, s), 6.61, 6.65 (各 1H, s), 6.81, 6.93 (各 1H, d, J=8Hz)。

由上述 PMR δ 5.95, IR 3450 和 1712 证实有两个次甲二氧基, 一个羟基, 一个羰基。由 PMR 示有一个 N-甲基 (δ 2.30), 一个叔甲基 (δ 1.13), 一个乙酰甲基 (δ 2.07) 和两个邻位芳质子, 两个对位芳质子, 剩下七个质子: δ 4.85 (1H), δ 3.95 (1H), δ 3.72 (1H), δ 3.29, δ 3.10, δ 2.80, δ 2.62 (4H)。用去偶法鉴别它们之间的相互关系: 照射 δ 4.85 峰时, δ 3.29, δ 3.10, δ 2.80, δ 2.62 四个双重峰变为单峰。反之, 分别照射 δ 3.10 和 δ 2.80 时 δ 4.85 峰形也发生变化。照射 δ 3.95 时, δ 3.10 强双峰变尖, 其他质子不受影响。各种照射都不影响 δ 3.72。由此可知, δ 3.72 为叔碳上质子; 其余分为两组, 每组三个质子。其中 δ 4.85—质子与 δ 2.62, 2.80, 3.10, 3.29 四个质子中的两个 δ 3.22 (1H, q, J_{BX}=6Hz) 和 δ 2.71 (1H, q, J_{AX}=4Hz, 系呈 ABX 裂分的相互偶合的质子, J_{AX}=4Hz, J_{BX}=6Hz, J_{AB}=16Hz。另一组 δ 3.95 一质子与 δ 3.10 二质子也分别在邻位碳上。

由质谱基峰 366 (M⁺-57), 红外光谱酮羰基吸收峰 1712 cm⁻¹ 和核磁共振谱 δ 4.85, 3.22, 2.71 三个质子 (J_{AX}=4Hz, J_{BX}=6Hz, J_{AB}=16Hz) 证实有丙酮基 CH₃-CO-CH₂- 存在^[2], 而且连于仲碳上。

这样, 分子式展开为 C₁₇H₉ (-CH₃) (-OH) (-OCH₂O-) (=N-CH₃) (CH₃COCH₂-), 骨架符合六氢苯并菲里啉型异喹啉生物碱。其紫外光谱, 质谱中分子碎裂状况, 以及核磁共振谱中骨架上的质子吸收与一些已知的这类生物碱如 corynoline, acetylcorynoline, 6-oxocorynoline, 12-hydrocorynoline 和



11-epicorynoline 基本相似^[1,3], 进而说明它是同型生物碱。在这一类生物碱中, 11位碳上都有羟基, 而且, 当12、11位碳上都有羟基时, 由于受邻位苯环的环电流效应, 12位碳质子将比11位碳质子向低场位移 1 ppm。这里, 与羟基相联的碳上的质子 δ 3.95 与 corynoline 相应的碳11位质子一致, 故可指定羟基在11位碳上。由上述去偶法结果可看出, 丙酮基应连在邻位碳上没有质子的仲碳上, 只可能在 6 位碳上。同型生物碱的核磁共振谱碳 6 位两个质子皆呈典型的 *AB* 型偶合, $J = 15-16\text{Hz}$, 在这个生物碱的谱中, 恰恰消失了这两个质子而多出了呈 *ABX* 偶合的三个质子, 从而推断丙酮基连在碳 6 位。

由此可知, 该生物碱为 6-丙酮基柯里诺林 6-acetonylcorynoline 结构如上图, 系首次从植物中发现的生物碱。

(承本室王德祖, 傅坚同志作选择性去偶 PMR 谱, 特以致谢。)

参 考 文 献

- [1] 罗士德, 1981: 云南植物研究 3(2), 185—188.
- [2] Nicole Decaudoain, Nicole Kunesch et Jacques Poisson, 1974, *Phytochemistry* 13, 505.
- [3] Genichiro Nonaka and Itsuo Nishioka, 1975, *Chem. and Pharm. Bull.* 23, 521.

A NEW ALKALOID FROM CORYDALIS DELAVAYI FRANCH.

Luo Shi-de

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

Abstract

A new minor benzo (c) phenanthridine-type alkaloid, 6-acetonylcorynoline $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}$, mp 210—212°C, was isolated from *Corydalis delavayi* Franch. This structure was established by the spectroscopic studies.